

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-3335

(43) 公開日 平成9年(1997)1月7日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 101/00			C 0 8 L 101/00	
C 0 3 C 3/19			C 0 3 C 3/19	
8/08			8/08	
C 0 8 K 3/32			C 0 8 K 3/32	
3/40	KAH		3/40	KAH
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁) 最終頁に続く				
(21) 出願番号	特願平7-156125			
(22) 出願日	平成7年(1995)6月22日			
(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号			
(72) 発明者	本村 了 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内			
(72) 発明者	杉浦 富弥 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内			
(72) 発明者	小沢 茂幸 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内			
(74) 代理人	弁理士 泉名 謙治			
				最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂組成物及びそれに用いる低融点ガラス組成物

(57) 【要約】

【構成】イオウ成分をSO<sub>3</sub>換算で0.1～38モル%含む低融点ガラス粉末と塩素を含む樹脂成分とからなる難燃性樹脂組成物。

【効果】樹脂の難燃性を向上させると同時に燃焼時の発煙量を低減し、防火性の優れた組成物が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】イオウ成分を  $\text{SO}_3$  換算で 0.1～38 モル%含む低融点ガラス粉末と塩素を含む樹脂成分からなる難燃性樹脂組成物。

【請求項 2】低融点ガラスがリン酸塩系低融点ガラスであることを特徴とする請求項 1 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 3】リン酸塩系低融点ガラスの組成が、本質的に、

$\text{P}_2\text{O}_5$  15～43モル%、  
 $\text{SO}_3$  0.1～38モル%、  
 $\text{Li}_2\text{O}$  0～25モル%、  
 $\text{Na}_2\text{O}$  0～25モル%、  
 $\text{K}_2\text{O}$  0～25モル%、  
 $\text{CaO}$  0～10モル%、  
 $\text{SrO}$  0～10モル%、  
 $\text{BaO}$  0～10モル%、  
 $\text{B}_2\text{O}_3$  0.1～20モル%、  
 遷移金属、Mg、Al、Sn、Pb及びSbから選ばれる1種以上の元素の酸化物 1～55モル%（元素換算）、  
 からなることを特徴とする請求項 2 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 4】リン酸塩系低融点ガラスの組成が、本質的に、

$\text{P}_2\text{O}_5$  15～43モル%、  
 $\text{SO}_3$  0.1～38モル%、  
 $\text{Li}_2\text{O}$  0～25モル%、  
 $\text{Na}_2\text{O}$  0～25モル%、  
 $\text{K}_2\text{O}$  0～25モル%、  
 $\text{MgO}$  0～55モル%、  
 $\text{CaO}$  0～10モル%、  
 $\text{SrO}$  0～10モル%、  
 $\text{BaO}$  0～10モル%、  
 $\text{B}_2\text{O}_3$  0.1～20モル%、  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0～15モル%、  
 第一遷移金属から選ばれる1種以上の元素の酸化物 1～55モル%（元素換算）、  
 からなることを特徴とする請求項 2 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 5】樹脂成分が塩化ビニル系樹脂であることを特徴とする請求項 1～4 いずれか 1 項記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 6】本質的に、

$\text{P}_2\text{O}_5$  15～43モル%、  
 $\text{SO}_3$  0.1～38モル%、  
 $\text{Li}_2\text{O}$  0～25モル%、  
 $\text{Na}_2\text{O}$  0～25モル%、  
 $\text{K}_2\text{O}$  0～25モル%、  
 $\text{CaO}$  0～10モル%、

2

$\text{SrO}$  0～10モル%、  
 $\text{BaO}$  0～10モル%、  
 $\text{B}_2\text{O}_3$  0.1～20モル%、  
 遷移金属、Mg、Al、Sn、Pb及びSbから選ばれる1種以上の元素の酸化物 1～55モル%（元素換算）、  
 からなる低融点ガラス組成物。

【請求項 7】本質的に、

$\text{P}_2\text{O}_5$  15～43モル%、  
 $\text{SO}_3$  0.1～38モル%、  
 $\text{Li}_2\text{O}$  0～25モル%、  
 $\text{Na}_2\text{O}$  0～25モル%、  
 $\text{K}_2\text{O}$  0～25モル%、  
 $\text{MgO}$  0～55モル%、  
 $\text{CaO}$  0～10モル%、  
 $\text{SrO}$  0～10モル%、  
 $\text{BaO}$  0～10モル%、  
 $\text{B}_2\text{O}_3$  0.1～20モル%、  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0～15モル%、  
 第一遷移金属から選ばれる1種以上の元素の酸化物 1～55モル%（元素換算）、  
 からなる低融点ガラス組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は耐水性のある低融点ガラス組成物、及び、それを難燃剤として利用した難燃性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】樹脂系材料は成形性が優れるため、種々の形状の成形物を得るための材料として広く使用されている。しかし、一般に樹脂系材料の多くは易燃性であり、難燃性に劣るため使用範囲が大きく限定されてしまう。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】樹脂の難燃性能を向上させるために様々な難燃剤が開発されており、一般的には以下の物質が使われている。

【0004】水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウム等の脱水時の吸熱効果を利用した金属水酸化物。デカブロモジフェニルオキシドや塩素化パラフィンに代表される、臭素、塩素等の難燃性元素を含む化合物。酸化モリブデンや三酸化アンチモン等の特に燃焼時の発煙抑制に効果がある金属酸化物等。

【0005】低融点ガラスは加熱時サンプル表面にガラス質の被膜を作り、酸素を遮断する機能があるため難燃剤として有効である。たとえばUSP4544695には、イオウ成分を  $\text{SO}_3$  換算で40モル%以上含む低融点ガラスをポリマーに混入することが開示されている。しかし、このガラスには、耐水性が低いという問題がある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は前述の課題を解決するため、イオウ成分を $\text{SO}_3$ 換算で0.1～38モル%含む低融点ガラス粉末と塩素を含む樹脂成分かとなる難燃性樹脂組成物を提供する。

【0007】本発明において、低融点ガラスはイオウ成分を $\text{SO}_3$ 換算で0.1～38モル%含む。 $\text{SO}_3$ 成分は樹脂の難燃性を向上させるために有効であり、この観点で1.0モル%以上含有するようにされる。しかし、過度の添加は、低融点ガラスの耐水性を低下させるため、38モル%以下とされる。より充分な耐水性を確保するためには、20モル%以下であることが好ましい。

【0008】低融点ガラスとしては、たとえば、ホウ酸塩系ガラス、リン酸塩系ガラス、鉛ガラス、テルライドガラスなどのカルコゲナイドガラス等がある。リン酸塩系低融点ガラスは樹脂を炭化させる効果が高いため、特に好ましい。

【0009】ここでいう低融点とは、このガラス組成物からなるガラス粉を混入した樹脂組成物が燃焼する際にガラスが流動する程度に低融点であればよく、具体的には、500℃程度以下、より好ましくは400℃程度以下のガラス転移温度を有するものである。

【0010】具体的に、本発明のリン酸塩系低融点ガラスの組成は、本質的に、 $\text{P}_2\text{O}_5$  15～43モル%、 $\text{SO}_3$  0.1～38モル%、 $\text{Li}_2\text{O}$  0～25モル%、 $\text{Na}_2\text{O}$  0～25モル%、 $\text{K}_2\text{O}$  0～25モル%、 $\text{CaO}$  0～10モル%、 $\text{SrO}$  0～10モル%、 $\text{BaO}$  0～10モル%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0.1～20モル%、遷移金属、Mg、Al、Sn、Pb及びSbから選ばれる1種以上の元素の酸化物 1～55モル%（元素換算）、からなることが、好ましい。

【0011】ここでいう「本質的」とは、上記成分をガラス組成物全量に対して、96モル%以上含有することをいい、本発明の効果を損しない範囲で、他に微量成分を添加できる。

【0012】 $\text{P}_2\text{O}_5$ の含有量が上記範囲より少ないと、融点が高くなり、燃焼時の樹脂表面にガラス質の被膜を生成しがたくなるため難燃化効果が低下し、多いと、耐水性が低下する傾向がある。

【0013】また、 $\text{B}_2\text{O}_3$ は、温度上昇に伴うガラスの急激な粘度低下を防止し、樹脂表面に均一な被膜を形成するための必須成分であり、20モル%以上添加すると、耐水性が低下し、ガラス転移点が上昇するおそれがある。より好ましくは、1モル%以上添加する。

【0014】 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ は融点調整剤としてそれぞれ25モル%以下、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ は粘度調整剤としてそれぞれ10モル%以下の量を添

加してもよい。

【0015】遷移金属、Mg、Al、Sn、Pb及びSbから選ばれる1種以上の元素の酸化物の含有量は、1モル%未満では樹脂を難燃化する効果が充分ではなく、55モル%超では、ガラス質を形成しにくくなる。充分な難燃性効果を得るためには、10モル%以上であることが好ましい。ここで、「元素換算」とは金属元素に換算したモル数であることを示す。たとえば $\text{ZnO}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{CuO}$ に換算して1～55モル%であり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ に換算して0.5～27.5モル%である。

【0016】ここでいう遷移金属元素には、たとえば、イットリウム、ジルコニウム、クロム、モリブデン、マンガン、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、アルミニウム、錫、鉛、アンチモン等がある。このうち、第一遷移金属元素と呼ばれるスカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛が効果的な難燃性付与の観点で好ましく、とりわけ、亜鉛、鉄、銅が好ましい。

【0017】一方、 $\text{MgO}$ は粘度調整剤として有用であり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ は耐水性向上のために有用であるため、難燃性付与の目的で第一遷移金属から選ばれる1種以上の元素の酸化物を添加した場合でも、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を別途添加できる。

【0018】以上より、上記組成範囲のうち、より望ましいものを具体的に示すと、以下のようになる。

【0019】本質的に、 $\text{P}_2\text{O}_5$  15～43モル%、 $\text{SO}_3$  0.1～38モル%、 $\text{Li}_2\text{O}$  0～25モル%、 $\text{Na}_2\text{O}$  0～25モル%、 $\text{K}_2\text{O}$  0～25モル%、 $\text{MgO}$  0～55モル%、 $\text{CaO}$  0～10モル%、 $\text{SrO}$  0～10モル%、 $\text{BaO}$  0～10モル%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0.1～20モル%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0～15モル%、第一遷移金属から選ばれる1種以上の元素の酸化物 1～55モル%（元素換算）。

【0020】本発明における樹脂成分は、1種以上の樹脂からなり、塩素を含む熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂が採用される。たとえば、塩化ビニル系樹脂、塩素化塩化ビニル系樹脂、塩素化ポリエチレン系樹脂、ポリエピクロロヒドリン系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、等があり、特に塩化ビニル系樹脂が好ましい。

【0021】塩化ビニル系樹脂は塩化ビニルの単独重合体や共重合体からなり、共重合体の場合は塩化ビニルを主たるモノマーとする共重合体であることが好ましい。塩化ビニル系共重合体としてはたとえば、塩化ビニルと酢酸ビニル、エチレン、プロピレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルなどのモノマーとの共重合体などがある。

【0022】また、塩化ビニル系樹脂は他の樹脂をブレンドしてもよい。他の樹脂としてはたとえば、酢酸ビニル系樹脂、エチレン-酢酸ビニル系樹脂、MBS樹脂（メチルメタクリレート-ブタジエンスチレン共重合体）、ABS樹脂（アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体）、アクリル樹脂などがある。

【0023】樹脂成分には安定剤、滑剤等の種々の添加剤が配合されていてもよい。配合しうる添加剤として、たとえば、フタル酸エステルなどの可塑剤、ステアリン酸誘導体などの滑剤、ヒンダードフェノール類などの酸化防止剤、有機スズ化合物などの熱安定剤、ベンゾトリアゾール系化合物などの紫外線吸収剤、顔料などの着色剤、界面活性剤などの帯電防止剤、難燃剤、充填剤などが適宜採用される。

【0024】塩化ビニル系樹脂としては、硬質塩化ビニル系樹脂でもよく、軟質塩化ビニル系樹脂でもよい。軟質塩化ビニル樹脂としては、塩化ビニル単独重合体からなる樹脂に、フタル酸ジオクチル（DOP）やリン酸トリフェニル（TPP）等の可塑剤を樹脂部全量のうちの1~200重量%混入したものが例示される。

【0025】本発明の難燃性樹脂組成物は、上記の塩素含有樹脂と上記の低融点ガラス粉末とからなる。ガラス粉末は、組成物全量の1~80重量%、特には5~60重量%、となるようにすることが好ましい。ガラス粉末が多すぎると成形性が低下する傾向があり、少なすぎると十分な難燃性が得られない傾向がある。

【0026】本発明の難燃性樹脂組成物には、さらに発煙抑制剤、難燃性向上剤として、特定金属の酸化物、水酸化物、ケイ酸塩、炭酸塩、又は、有機金属錯体を加えてもよい。具体的には、酸化物としては、アルミナ、マグネシア、酸化モリブデン、酸化アンチモン、酸化ジルコニウム、酸化鉄などが、水酸化物としては水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等が、ケイ酸塩としては、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウムなどが、炭酸塩としては、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、クレーなどが、有機金属錯体としては、フェセロン、ビス（アセチルアセトネート）銅などが、挙げられる。

【0027】発煙抑制剤、難燃性向上剤を含む場合、その量は難燃性樹脂組成物全量の1~20重量%が好ましい。

【0028】本発明における組成物は、各種の方法で成形できる。成形方法としては、プレス成形、押出成形、カレンダー成形、射出成形、引き抜き成形、ペースト成形などがある。また、低融点ガラスを適切な樹脂エマルジョン、又は樹脂を溶媒に溶解させた樹脂溶液に分散させることにより、防火性を付与する塗料としても使用できる。

【0029】成形物としては、たとえば、屋根、庇、雨樋等の屋根関連部材、サイディング材、デッキ材、フェンス等の外装外壁部材、窓枠、ドア、門扉等の開口部関

連部材、壁材、床材、天井材、廻り縁、額縁、幅木、階段、手すり等の内装関連部材、その他の建築部材や建装品、家具材、防災トラフ、看板、電線の被覆材などがある。

#### 【0030】

【実施例】以下本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。実施例で用いた耐水性、発煙抑止性、難燃性等の評価方法を以下に示す。

【0031】耐水性：粉末状ガラスを加熱溶解し30×30×2mmの平板状ガラスサンプルを得、90℃の温水に20時間浸し、単位面積当たりの重量減少率で評価した。○：5mg/cm<sup>2</sup>未満、△：5mg/cm<sup>2</sup>以上、10mg/cm<sup>2</sup>未満、×：10mg/cm<sup>2</sup>以上。

【0032】発煙抑止性：NBS発煙性試験装置（東洋精機製作所（株）製）を用いて行った。◎：最大発煙量が30未満、○：最大発煙量が30以上50未満、△：最大発煙量が50以上100未満、×：最大発煙量が100以上。

【0033】また、この試験後の残渣を顕微鏡で観察し、ガラス質による表面の被覆性も評価した。○：全面的にガラス質で被覆されている、△：一部樹脂炭化物が露出している。

【0034】難燃性：酸素指数試験装置（東洋精機製作所（株）製）を用いて行った。○：酸素指数が60以上、△：酸素指数が50以上60未満、×：酸素指数が50未満。

【0035】【例1~例10】ガラスの各成分の原料として、リン源にはH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、リチウム源にはLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、ナトリウム源にはNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、カリウム源にはK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、アルミニウム源にはAl(OH)<sub>3</sub>、ケイ素源にはSiO<sub>2</sub>、ホウ素源にはB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、亜鉛源、鉄源、鉛源、マグネシウム源、銅源、イオウ源にはそれぞれの金属の酸化物及び/又は硫酸塩、を用い、これを種々の割合で混合して、得られたスラリーを125℃で12時間乾燥後、白金坩堝に移し1100℃で30分間加熱する。得られた融液をステンレス製ローラーに流し込んで冷却してガラスフレークとし、ボールミルで90分間粉砕後、100メッシュのふるいにかけて、粉末状ガラスを得た。

【0036】このガラスの組成（モル%）は試料を酸に溶解した後、ICP発光分光法、原子吸光分光法で分析し、それぞれ耐水性の評価を行った。

【0037】また、塩化ビニル単独重合体からなる塩化ビニル樹脂（PVC：平均重合度800）80重量%、上記それぞれのガラス20重量%を混合し、180℃のロールで7分間混練後、プレスにより180℃、100kg/cm<sup>2</sup>の条件で成形して難燃性樹脂組成物のテストピースを得て、発煙抑止性、難燃性の評価を行った。結果を表1に示す。

【0038】例7は $B_2O_3$ を含まないガラスの例であり、さほど大きな発煙抑止性を必要としない用途によっては、十分な耐水性、発煙抑止性、難燃性を有しているともいえるが、表面被覆性が若干手低下している。この点から、より充分な発煙抑止性を確保するためには、 $B_2O_3$ の添加が有効である。

【0039】例8は、鉛系ガラスを使用した例である。リン酸系と比べると、発煙抑止性、難燃性が若干低い。やはり、用途によっては使用できるが、充分な発煙抑止性を必要とする場合は、リン酸系ガラスを用いることが好ましい。

【0040】例9は $SO_3$ を含まない例であり、発煙抑止性に劣り、好ましくない。また、例10は $SO_3$ を過剰に含む例であり、耐水性に劣り、やはり好ましくない。

【0041】[例11～例22] 例1～例10と同じ塩

化ビニル樹脂(PVC)、表1に示したガラスA又はBの粉末、及びDOP、TPP、酸化モリブデン、酸化アンチモンを、表2に示した重量比で混合して、 $180^{\circ}\text{C}$ のロールで7分間混練後、プレスにより $180^{\circ}\text{C}$ 、 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ の条件で成形して難燃性樹脂組成物のテストピースを得て、発煙抑止性、難燃性の評価を行った。結果を表2に示す。

【0042】例11、12、17、18は発煙抑止剤として、酸化モリブデン又は酸化アンチモンを添加した例であり、その効果が確認できる。

【0043】例13～16、例19～22は塩化ビニル樹脂を軟質とした例である。硬質の塩化ビニルを用いた例に比べて、若干、発煙抑止性に劣るが、使用可能な範囲である。

【0044】

【表1】

No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ガラス組成	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	22.8	24.2	26.1	25.9	25.2	41.9	30.3	-	32.9	12.7
	PbO	-	-	-	-	-	-	-	48.3	-	-
	SiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	24.2	-	-
	Na <sub>2</sub> O	5.3	5.6	6.1	6.0	5.9	1.6	9.2	4.5	10.0	2.9
	K <sub>2</sub> O	5.3	5.6	6.1	6.0	5.9	1.6	9.2	-	10.0	2.9
	Li <sub>2</sub> O	4.5	4.9	5.2	5.2	5.1	1.4	9.2	-	10.0	2.5
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.6	1.7	1.8	1.8	1.7	4.7	1.9	-	2.1	1.0
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.1	9.7	10.4	10.4	10.1	1.9	-	15.0	-	5.1
	ZnO	38.0	40.3	43.5	-	-	4.7	32.2	-	35.0	21.2
	FeO	-	-	-	43.2	-	-	-	-	-	-
	CuO	-	-	-	-	42.0	-	-	-	-	-
	MgO	-	-	-	-	-	41.9	-	-	-	-
	SO <sub>3</sub>	13.4	8.0	0.8	1.5	4.1	0.4	8.0	8.0	-	51.7
ガラス名称		-	A	-	-	-	B	-	-	-	-
T <sub>g</sub> (℃)		355	354	380	486	379	497	315	350		
耐水性		△	○	○	○	○	○	○	○	○	×
樹脂組成	PVC	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	ガラス	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
発煙抑止性		○	○	△	○	○	○	△	△	×	○
表面被覆性		○	○	○	○	○	○	△	△	△	○
難燃性		○	○	○	○	○	○	○	△	△	○

No.		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
樹 脂 組 成	PVC	75	75	60	60	58	58	75	75	60	60	58	58
	ガラス A	20	20	20	20	20	20	-	-	-	-	-	-
	ガラス B	-	-	-	-	-	-	20	20	20	20	20	20
	DOP	-	-	20	-	18	18	-	-	20	-	18	18
	TTP	-	-	-	20	-	-	-	-	-	20	-	-
	MoO <sub>3</sub>	5	-	-	-	4	-	5	-	-	-	4	-
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	5	-	-	-	4	-	5	-	-	-	4
発煙抑止性		○	○	△	△	△	△	○	○	△	△	△	△
難燃性		○	○	△	○	○	○	○	○	△	○	○	○

【0046】

【発明の効果】本発明の難燃効果をもつ耐水性に優れた

低融点ガラスを配合することにより、樹脂の難燃性を向上させ、燃焼時の発煙量を大幅に低減できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C08L 27/06

識別記号

庁内整理番号

FI

C08L 27/06

技術表示箇所

(72)発明者 臼井 寛

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 大崎 康子

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 真鍋 恒夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内